Chemie

Untersuchungen über die Acetylendicarbonsäure insbesondere die Bildung von Oxalessigsäure durch Wasseranlagerung

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt von

Heinz von Schütz

aus Berlin

Bonn 1936

Buch- und Kunstdruckerei Aug. Fieseler, Bonn am Rhein

Referent: Professor Dr. A. v. Antropoff

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung

B. Experimenteller Teil

I. Darstellung der Acetylendicarbonsäure aus Dibrombernsteinsäure 7
1.) Darstellung der wasserfreien Säure 10
2.) Darstellung der Säure mit zwei Molekeln Kristallwasser 11

II. Physikalische Eigenschaften der Acetylendicarbonsäure . 11
1.) Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur 11
2.) Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln 12
3.) Bestimmung des spezifischen Gewichts 13
4.) Bestimmungen der Brechungsexponenten, der spez. Refraktion und der Molekularrefraktion der Acetylendicarbonsäure 13
a) in Äther gelöst 15
b) in Wasser gelöst 15
c) in conzentrierter Schwefelsäure gelöst 15

III. Chemische Eigenschaften der Acetylendicarbonsäure. Ihre Reaktionen mit verschiedenen Kationen 17

IV. Die Anlagerung von Wasser an die Acetylendicarbonsäure und die Bildung der Oxalessigsäure aus ihr 18
1.) Bekanntes über die Wasseranlagerung an die dreifache C≡C—Bindung 18
2.) Qualitativer Nachweis und Eigenschaften der Oxalessigsäure 20
3.) Anlagerungsversuche ohne Zusätze 20
4.) Anlagerungsversuche unter Verwendung von Schwefelsäure und Quecksilbersalzen 21
5.) Anlagerungsversuche unter Verwendung von alkoholischer Kalilauge 21
6.) Anlagerung von Wasser unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure 22
7.) Der Reaktionsmechanismus der Wasseranlagerung . . 23
a) Versuche, eine Verbindung zwischen Acetylendicarbonsäure und Schwefelsäure zu isolieren 23
b) Prüfung der Additivität der spez. Refraktionen der Einzelkomponenten in der schwefelsauren Acetylendicarbonsäurelösung nach der Mischungsregel . . 24
8.) Elektrochemische Untersuchungen 25
a) Anlagerung von Wasser an Acetylendicarbonsäure ohne Zusätze nach anderen Methoden 25
b) Leitfähigkeitsmessungen. Vergleich der gefundenen molekularen Leitfähigkeiten mit denen der Acetylendicarbonsäure und der Oxalessigsäure 26

C. Zusammenfassung 28

Die vorliegende Arbeit wurde in der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität in Bonn ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. von Antropoff, von dem ich die Anregung zu dieser Arbeit bekam, spreche ich meinen allerherzlichsten Dank aus für alles, was ich ihm wissenschaftlich und durch seinen persönlichen Umgang verdanke.

A.) Einleitung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Acetylendicarbonsäure sind noch sehr wenig untersucht. Die vorliegende Arbeit sollte einige vorhandene Lücken ausfüllen, insbesondere sollte versucht werden, durch Wasseranlagerung an die dreifache Bindung der freien Acetylendicarbonsäure Oxalessigsäure zu erhalten.

B.) Experimenteller Teil.

I. Darstellung der Acetylendicarbonsäure aus Dibrombernsteinsäure.

Die Darstellung der Acetylendicarbonsäure erfolgte aus Dibrombernsteinsäure durch Bromwasserstoffabspaltung mit alkoholischer Kalilauge nach der Gleichung:

$$HOOC-CHBr-CHBr-COOH + 4\,KOH = 2\,KBr + 4\,H_2O + KOOC\cdot C\equiv C\cdot COOK$$

Die hierzu erforderliche Dibrombernsteinsäure wurde anfangs durch Bromieren von Bernsteinsäure im Bombenrohr nach der Vorschrift von Kekulé (1) hergestellt, die von v. Antropoff und W. Sommer (2) verbessert worden ist.

Es wurden Portionen von 24 g Bernsteinsäure, 24 ccm Wasser und 22 ccm Brom im Bombenrohr 6-7 Stunden lang auf 125-130 Grad erhitzt. Nach dem Oeffnen der Rohre wurde die überstehende gelbrote Flüssigkeit von der weißen Kristallmasse vermittels eines Glasgootchtiegels mit Porzellansinterboden abgesaugt. Die Kristalle wurden aus heißem Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der gereinigten Dibrombernsteinsäure betrug 254° C. (Nach Michael 255 - 256° C. (3)). Die Ausbeute an reiner Säure betrug 64% bezogen auf Bernsteinsäure. Auf diese Weise wurden insgesamt ca. 250 gr Dibrombernsteinsäure hergestellt.

Weiterhin wurde sie auf dem bequemeren Wege durch Bromieren von Fumarsäure im Sonnenlicht dargestellt (Baeyer, van der Zanden (4)) nach der Gleichung:

$$HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH + Br_2 = HOOC{-}CHBr{-}CHBr{-}COOH.$$

Es wurde so verfahren, daß Ansätze von je 58 gr Fumarsäure mit 84 gr Brom und 80 ccm Wasser in farblosen Mineralwasserflaschen mit Gummiring im Sonnenlicht auf 100 Grad erhitzt wurden und zwar so, daß die Flaschen in einem Wasserbad möglichst schnell auf 55 Grad gebracht wurden; dann wurde kurz geöffnet, um die überflüssige Luft herauszulassen. Darauf wurde die Temperatur innerhalb von 10 Minuten auf 85 Grad und in weiteren 10 Min. auf die Siedetemperatur des umgebenden Wassers gebracht. Eine weitere halbe Stunde bei dieser Temperatur genügte dann stets, um die Reaktion zu Ende zu führen, auch ohne Sonnenlicht. Die dunkelbraune Farbe des Broms war dann in schwachrotbraun übergegangen und das feine Pulver der Fumarsäure hatte sich in glitzernde Kristalle verwandelt.

Die Ausbeute an gereinigter Dibrombernsteinsäure betrug pro 58 gr Fumarsäure je 100—110 gr, das sind 75% der theoretischen Menge. Auf diese Weise wurden 585 Gramm dargestellt.

Die dazu nötige Fumarsäure wurde durch Umwandlung von Maleinsäure im Sonnenlicht in Gegenwart von etwas Brom erhalten (van der Zanden l. c. (4)).

Zur Gewinnung von reiner Acetylendicarbonsäure wurde in Anlehnung an Ruggli (5), der die Vorschriften von Bandrowsky (6) und von Baeyer (4) verbessert hat, folgendermaßen verfahren:

Die Dibrombernsteinsäure wurde in mehreren Portionen von je 50 gr in je 60 ccm heißem Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten kristallisierte ein Teil der Säure wieder aus. Diese Lösung wurde zusammen mit den ausgeschiedenen Kristallen nach dem Erkalten mit kleinen Portionen der berechneten Menge einer methylalkoholischen Kalilauge (300 gr KOH in 1 Ltr. Methylalkohol) unter ständigem Kühlen versetzt. Danach wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten der ausgeschiedene Kristallbrei abgenutscht und mit wenig kaltem Methylalkohol gewaschen.

Die Bromwasserstoffabspaltung aus der Dibrombernsteinsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$HOOC-CHBr-CHBr-COOH + 4\,KOH = KOOC-C\equiv C-COOK + 2\,KOH + 4\,H_2O.$$

Der ausgeschiedene Kristallbrei stellt also ein Gemisch der Salze $K_2C_4O_4$ und KBr dar. Die Rohausbeute an diesem Salzgemisch betrug pro 50 gr Dibrombernsteinsäure ca. 55—60 gr.

Da die Salze infolge ihrer annähernd gleichen Löslichkeit durch Lösungsmittel nicht direkt getrennt werden können, mußte die Trennung über das saure Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure erfolgen. Zu diesem Zweck wurde je eine Portion von 55—60 gr des Salzgemisches in möglichst wenig (60 ccm) kaltem Wasser gelöst und mit 20 ccm einer 33%igen Schwefelsäure versetzt. Dabei fielen ca. 25—30 gr des sauren Kaliumsalzes der Acetylendicarbonsäure in Form eines weißen, kristallinen Niederschlages aus. Dieser wurde abfiltriert, eine Probe blähte sich beim trockenen Erhitzen unter Aufglimmen und Verkohlen auf. (vgl. Lossen (7)).

Um die freie Acetylendicarbonsäure zu erhalten, wurde anfangs so verfahren, daß Portionen von 25—30 gr des sauren Salzes in je ca. 160 ccm einer etwa 33%igen Schwefelsäure gelöst wurden. Die Lösung wurde dann ca. 15 mal ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Calciumchlorid getrocknet, der Aether zum größten Teil auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rest im Vakuum über conzentrierter Schwefelsäure mit der Wasserstrahlpumpe abgepumpt. Es blieb eine harte Kruste zurück, die zerrieben und nochmals längere Zeit unter Vakuum gehalten wurde. Die so erhaltene Acetylendicarbonsäure zeigte zwar den richtigen Schmelzpunkt von 178 Grad Celsius, war aber noch halogenhaltig. (vgl. Schröter (8)), wovon man sich durch den Bromgeruch bei der Oxydation mit $KMnO_4$ leicht überzeugen kann. (Vgl. Lossen (12)). Zur Reinigung dieser Säure wurde sie nach dem Vorschlag von Schröter (l. c.) und Treibisch (9) in möglichst wenig absolutem Aether gelöst und mit dem doppelten Volumen Petroläther wieder ausgefällt.

Um von vornherein eine reine Acetylendicarbonsäure zu erhalten, sind bei der Darstellung folgende Punkte zu beachten:

1.) Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Dibrombernsteinsäure ist ein Ueberschuß von Aetzkali unbedingt zu vermeiden, da dieser auf die Acetylendicarbonsäure und ihre Salze zersetzend einwirkt. (vgl. Moureu und Delange (10) und Lovén (11).).

2.) Beim Ausfällen des Kaliumsalzes der Acetylendicarbonsäure aus der methylalkoholischen Lösung des Salzgemisches, bestehend aus dem Neutralsalz der Acetylendicarbonsäure und Kaliumbromid, ist zu beachten, daß man, um Bildung von Bromwasserstoff zu vermeiden, eher weniger als zuviel von der 33%igen Schwefelsäure nehmen darf. Ruggli (5) schlägt vor, nur $^3/_4$ der theoretischen Menge zu nehmen. Das Eingießen der Schwefelsäure hat in kleinen Portionen und unter starkem Rühren zu erfolgen, um lokale Ueberkonzentrationen zu vermeiden.

3.) Das abfiltrierte saure Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure muß mit wenig Wasser gewaschen werden, um mitgerissenes und anhaftendes Kaliumbromid zu entfernen.

4.) Nachdem die Acetylendicarbonsäure selbst mit weiterer Schwefelsäure in Freiheit gesetzt ist, muß rasch hintereinander ausgeäthert werden; 5 mal erwies sich als ausreichend. Dadurch wird vermieden, daß als Nebenreaktion aus evtl. doch noch vorhandenem Kaliumbromid durch Schwefelsäure HBr in Freiheit gesetzt wird, der mit der Acetylendicarbonsäure wieder reagieren kann. Es wurde nämlich beobachtet, daß ein Stehenlassen von 10 Minuten genügte, damit sich die Lösung unter Bromgeruch schwach gelblich färbte; Farbe und Geruch verschwanden nach einiger Zeit wieder. Dieses Brom ist jedenfalls aus HBr durch Oxydation entstanden. —

Die Acetylendicarbonsäure existiert wasserfrei und mit zwei Molekeln Kristallwasser.

1.) Darstellung der wasserfreien Acetylendicarbonsäure.

Die wasserfreie Säure wurde erhalten, wenn man die Acetylendicarbonsäure in Aether löste, diesen mit Chlorcalcium gut trocknete und den Aether verdampfen ließ, sei es an der

Luft oder im Vakuum; im ersteren Falle erhielt man die Säure in viereckigen Tafeln, andernfalls in Krusten. (vgl. Michael (13)).

Die Verbrennungen einer so erhaltenen wasserfreien Acetylendicarbonsäure, die im Vakuum-Exsikkator über conz. H_2SO_4 getrocknet war, ergaben die Werte:

	% H_2	% C
	1,86	41,14
	1,80	41,06
(Theorie	1,77	42,10)

Die Differenzen zwischen den gefundenen und den theoretischen Werten sind darauf zurückzuführen, daß die Säure noch etwas Wasser enthielt, das nur sehr schwer zu entfernen ist.

Die wasserfreie Säure wurde ferner aus der wasserhaltigen erhalten, durch Auflösen dieser in Aether, Trocknen mit $CaCl_2$ und Zusatz von Petroläther. (vgl. Lossen, Treibisch (12)).

2.) Darstellung der Acetylendicarbonsäure mit zwei Kristallwasser.

Die Acethylendicarbonsäure mit zwei H_2O wurde in Form von Kristallen aus wasserhaltigem Aether erhalten durch langsames Verdunstenlassen des Aethers (vgl. Bandrowski (14)).

II. Physikalische Eigenschaften der Acetylendicarbonsäure.

1.) Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur.

Für die wasserfreie Acethylendicarbonsäure wurde der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt bei 178 Grad C. gefunden. Es wurde beobachtet, daß die Acetylendicarbonsäure schon bei 175 Grad eine beginnende Zersetzung zeigt unter Braunfärbung. Sie bleibt zunächst noch fest, schwindet aber und schmilzt bei 178 Grad.

Die folgende Tabelle gibt die verschiedenen Literaturangaben über die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur wieder.

Tabelle 1.

Bandrowski (15)	175 Grad
v. Antropoff u. Sommer (2)	175 Grad
Hidditsch u. Dunsten (16)	175 Grad
Ruggli (5)	177 Grad
Schröter (8)	178 Grad
Michael (13)	178—179 Grad
Moureu u. Bongrand (17)	178,5—179 Grad
Jozitsch (18)	179—180 Grad

Das Dihydrat der Acetylendicarbonsäure zeigte überhaupt keinen definierten Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt. Die Verflüssigung erstreckte sich von 40—100 Grad C. (vgl. hierzu auch Bandrowski (15) und (19)).

Die reine halogen- und wasserfreie Acetylendicarbonsäure hält im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure einige Monate ihren Schmelzpunkt konstant (vgl. J. Thiele und W. Peters (20)), wird dagegen schneller zersetzt in Gegenwart von Wasser unter Abgabe von CO_2 und Entstehung von Propiolsäure (vgl. Bandrowski (19)).

2.) Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln.

Es wurde bestätigt, daß die Acetylendicarbonsäure in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. In Eisessig löste sie sich zwar auch, konnte aber nicht wieder zurückgewonnen werden. In Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther ist die Acetylendicarbonsäure praktisch unlöslich.

Für spätere Versuche war es auch erforderlich, Acetylendicarbonsäure in conzentrierter Schwefelsäure zu lösen. Dabei zeigte sich, daß der Lösungsvorgang ohne Erwärmen sehr viel Zeit erforderte; so waren z. B. trotz dauernden Schüttelns und Bewegens zwei volle Stunden nötig, um 1 gr in 10 ccm conzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur zu lösen. Diese geringe Lösungsgeschwindigkeit steht ganz im Gegensatz zur Auflösungsgeschwindigkeit der Acetylendicarbonsäure in Wasser oder Aether, wo die Lösung der Säure fast augenblicklich erfolgte. (vgl. hierzu dieselbe Beobachtung von Zeisel beim Acetylen (41)).

3.) Spezifisches Gewicht der Acetylendicarbonsäure.

Für die nachfolgenden refraktometrischen Bestimmungen war es nötig, das noch unbekannte spezifische Gewicht der Acetylendicarbonsäure festzustellen. Die Bestimmungen wurden mit einem Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer und mit thiophenfreiem und mit Calciumchlorid getrockneten Benzol vom spez. Gewicht 0,8774 bei 20° C. ausgeführt und ergaben für die wasserfreie Acetylendicarbonsäure

1.640

Die Bestimmung des spez. Gewichtes nach der Schwebemethode mit einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Tetrabromäthan ergab bei 20° C.

1,630

Das arithmetische Mittel aus beiden Bestimmungsarten beträgt

1,635

4.) Der Brechungsexponent, die spezifische Refraktion und Molekularrefraktion der Acetylendicarbonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln.

Es wurden refraktometrische Messungen mit dem Pulfrichschen Refraktometer angestellt und die Brechungsexponenten der Lösungen von wasserfreier Acetylendicarbonsäure in Wasser, Aether und Schwefelsäure bestimmt und daraus die spez. und die Molekularrefraktion der Acetylendicarbonsäure unter Annahme von Addivitivität nach der Mischungsregel unter Verwendung der Lorentz-Lorenzschen Formel berechnet. Die Formel lautet für die spezifische Refraktion der Acetylendicarbonsäure:

$$\frac{n_1^2-1}{n_2^2+2}\cdot\frac{1}{d_1}=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{100}{p}-\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\cdot\frac{1}{d_2}\cdot\frac{100-p}{p}$$

darin bedeuten:

n = Brechungsexponent der Lösung

n_1 = Brechungsexponent des gelösten Stoffes, hier der Acetylendicarbonsäure.

n_2 = Brechungsexponent des Lösungsmittels.
d = Dichte der Lösung
d_1 = Dichte des gelösten Stoffes (Acetylendicarbonsäure)
d_2 = Dichte des Lösungsmittels.
p = Menge der Acetylendicarbonsäure angegeben in Gewichtsprozenten der Lösung.

Folgende Tabelle (Tab. 2.) zeigt die Dichten, die Brechungsexponenten, die spezifischen Refraktionen und die Molekular-Refraktionen, welch letztere einerseits aus den experimentellen Daten ermittelt und andererseits aus den Atomrefraktionsäquivalenten unter Annahme von Additivität berechnet wurden.

Für die Berechnungen wurden die Atomrefraktions-Aequivalente von Roth und Eisenlohr (21) zu Grunde gelegt:

	Für die D-Linie
Für Kohlenstoff	2,418
Für Wasserstoff	1,100
Für Carbonylsauerstoff	2,211
Für Hydroxylsauerstoff	1,525
Für Acetylenbindung	2,398

Das ergibt für die Molekularrefraktion der Acetylendicarbonsäure:

4 C	= 4 .	2,418	= 9,672
2 O.	= 2 .	2,211	= 4,422
2 O.	= 2 .	1,525	= 3,050
2 H	= 2 .	1,100	= 2,200
1 F	= 1 .	2,398	= 2,398
			21,742

Refraktometrische Daten der Acetylendicarbonsäure, ihrer Lösung und Lösungsmittel.

	Substanz	Gew. Prozente	Gewichte bei 20° C.	Berechnungs-Exponent n	Spez. Refr. $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	Molekularrefraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot M$	Molekularrefraktion berechnet aus den Atomrefraktionen
Acetylendicarbonsäure in Aether	Lösung		d = 0,782	n = 1,3702	0,2894		
	Aether	100–p = 86,339	d_2 = 0,714	n_2 = 1,3529	0,3036	22,469	22,315
	Acetylendicarbonsäure [1])	p = 13,661	d_1 = 1,635	n_1 = 1,5649	0,1992	22,713	21,742
Acetylendicarbonsäure in Wasser	Lösung		d = 1,036	n = 1,3485	0,2069		
	Wasser	100–p = 90,341	d_2 = 0,998	n_2 = 1,3345	0,2070	3,725	3,725
	Acetylendicarbonsäure [1])	p = 9,659	d_1 = 1,635	n_1 = 1,5900	0,2064	23,534	21,742
Acetylendicarbonsäure in Schwefelsäure.	Lösung		d = 1,813	n = 1,4347	0,1438		
	conz. Schwefelsäure [2])	100–p = 94,506	d_2 = 1,836	n_2 = 1,4285	0,1371	13,759	
	Acetylendicarbonsäure [1])	p = 5,494	d_1 = 1,635	n_1 = 1,5840	0,2047	23,340	21,742
,,	30 Min. auf 50° erwärmt			n_1 = 1,5935	0,2074	23,846	
,,	60 Min. auf 50° erwärmt			n_1 = 1,6010	0,2095	23,887	

[1]) Die Konzentrationen wurden immer so gewählt, das 1 g Acetylendicarbonsäure in 10 ccm Lösungsmittel gelöst war.
[2]) Die verwendete Schwefelsäure war nur 96,4%ig.

Die für die Molekularrefraktion der Acetylendicarbonsäure aus ihren Lösungen gefundenen Werte zeigen starke Abweichungen von dem theoretisch berechneten Wert. (Tab. 2)

Das hat verschiedene Gründe:

1.) Die mehrfache Konjugation ungesättigter Bindungen, hier Carbonyl - Acetylen - Carbonyl - Bindung, eine sogenannte gehäufte Mehrfach-Bindung, ließ an sich schon eine starke Erhöhung der Refraktion (Exaltation) erwarten (vgl. Roth und Eisenlohr (22)).

2.) v. Auwers weist darauf hin, daß gerade bei Acetylensäuren Schwankungen in den Exaltationen auftreten, die stärker sind als innerhalb anderer Körpergruppen. (23).

Sämtliche aus Lösungen gefundenen Werte für die Molekularrefraktion der Acetylendicarbonsäure sind daher höher als der theoretisch berechnete. Die Werte in Wasser und conz. Schwefelsäure sind annähernd gleich, liegen aber noch über den in ätherischer Lösung gefundenen. Dieser Unterschied ist offenbar auf Dissoziation zurückzuführen (vgl. Roth und Eisenlohr (24) und v. Auwers (25)), denn Wasser und conz. Schwefelsäure haben fast die gleichen Dielektrizitätskonstanten.

Aus Gründen, die später (vgl. S. 22—23) angegeben werden, wurde die Messung der Molekularrefraktion in schwefelsaurer Lösung nach verschieden langer Erwärmung auf 50° C. wiederholt. Die Dichten der schwefelsauren Lösungen der Acetylendicarbonsäure konnten nach dem Erwärmen nicht mehr bestimmt werden, da die Lösungen im Pyknometer Gasentwicklung zeigten. Es mußten daher für die refraktometrischen Berechnungen der erwärmten Lösungen die Dichten eingesetzt werden, die die schwefelsauren Lösungen vor dem Erwärmen gehabt haben.

Auf weitere Folgerungen, die sich aus den Werten der Molekular-Refraktion für die Acetylendicarbonsäure nach dem Erwärmen ergeben, wird in dem Kapitel über die Prüfung der Additivität der spezifischen Refraktionen (S 22) näher eingegangen.

III. Chemische Eigenschaften der Acetylendicarbonsäure.

1.) Ihre Reaktionen mit verschiedenen Kationen.

Im Folgenden ist das Verhalten einer wässrigen Lösung der Acetylendicarbonsäure gegen die wässrigen Lösungen einiger anorganischer Salze zusammengestellt:

$AgNO_3$ gibt einen weißen, schwerlöslichen Niederschlag, der sich bei Zugabe von conz. Salpetersäure nicht löst und der dauernd aus dem Niederschlag Gasblasen entwickelt. (Vgl. Bandrowski (6.) u. Lovén (11.)).

$BaCl_2$ gibt selbst mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung der Acetylendicarbonsäure nur eine schwache Trübung, im Gegensatz zu den Angaben von Lossen (7.), nach denen das Bariumsalz der Acetylendicarbonsäure in kaltem Wasser schwer löslich sein soll.

$Pb(NO_3)_2$ gibt sofort einen schwer löslichen Niederschlag von schönen, weißen Bleisalzkristallen (vgl. Bandrowski (6.)). Beim trockenen Erhitzen färben sie sich braun und verpuffen plötzlich unter Feuererscheinung.

$CuSO_4$ gibt keinen Niederschlag; die Lösung nimmt eine grünliche Farbe an. In der Literatur ist ein Kupfersalz CuC_4O_4, $3\ H_2O$ beschrieben, das blaue Blättchen bildet und wenig löslich in kaltem Wasser ist.

$NiSO_4$ gibt keinen Niederschlag, sondern es entsteht ein grünliche Farbe in der Lösung.

$CoSO_4$ gibt eine rosa gefärbte Lösung; kein Niederschlag.

$HgSO_4$ gibt einen dicken, weißen, schwerlöslichen Niederschlag, der sich unter Gasentwicklung allmählich zersetzt.

$SrCl_2$ gibt keinen Niederschlag.

$BaCO_3$ wird durch die wässrige Lösung der Acetylendicarbonsäure unter starkem Schäumen zersetzt; es bildet sich ein schwacher, flockiger Niederschlag.

Eine wässrige Lösung der Acetylendicarbonsäure gibt mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung beim Erhitzen zum Sieden einen rotbraunen, metallisch spiegelnden Niederschlag an der Gefäßwandung. (vgl. Baeyer (26.)).

IV. Die Anlagerung von Wasser an die Acetylendicarbonsäure und die Bildung der Oxalessigsäure aus ihr.

1.) Bekanntes über die Wasseranlagerung an die dreifache C≡C-Bindung.

Die Wasseranlagerung an Acetylen unter Bildung von Acetaldehyd nach der Gleichung:

$$HC{\equiv}CH + H_2O = H_3C.CHO$$

ist schon lange bekannt und eingehend untersucht. Außerdem sind in der Literatur auch noch Wasseranlagerungen an zahlreiche andere Acetylenderivate beschrieben, so an Acetylenketone z. B. Amylacetylenmethylketon (vgl. Moureu u. Delange (27)); die Reaktion verläuft unter Verwendung von conz. Schwefelsäure und auf Eis gegossen nach der Gleichung:

$$CH_3(CH_2)_4.C{\equiv}C.CO.CH_3 + H_2O = CH_3(CH_2)_4.CO.CH_2\ CO.CH_3$$

Ferner sind auch Wasseranlagerungen an Acetylenmonocarbonsäuren bekannt. So ist es z. B. Moureu und Delange gelungen, zahlreiche ß-Ketonsäuren aus den entsprechenden Acetylenmonocarbonsäuren durch Wasseranlagerung darzustellen (28).

Die Methode war stets die gleiche. Sie erhitzten zur Wasseranlagerung die Acetylensäure mit einer alkoholischen Kalilauge von bestimmter Konzentration (auf 1 Mol Säure 3 Mol KOH gelöst in 10 Teilen Alkohol) je nachdem 8-24 Stunden auf 95°, verdünnten nach dem Erkalten mit Wasser, beseitigten die Nebenprodukte und isolierten die ß-Ketonsäure. Auf diese Weise wurde von ihnen dargestellt:

aus $CH_3.CH_2.CH_2\ C{\equiv}C.COOH + H_2O = CH_3.CH_2.CH_2\ CO.CH_2.COOH$
Propylpropiolsäure — Butyrylessigsäure

aus $(CH_3)_2.CH.C{\equiv}C.COOH + H_2O = (CH_3)_2.CH.CO.CH_2.COOH$
Isopropylpropiolsäure — Isobutyrylessigsäure

aus $CH_3.(CH_2)_4.C{\equiv}C.COOH + H_2O = CH_3(CH_2)_4.CO.CH_2.COOH$
n-Amylpropiolsäure — Caproylessigsäure

aus $CH_3(CH_2)_5.C{\equiv}C.COOH + H_2O = CH_3(CH_2)_5.CO.CH_2.COOH$
Hexylpropiolsäure — Heptylessigsäure

aus $CH_3(CH_2)_8.C{\equiv}C.COOH + H_2O = CH_3(CH_2)_8.CO.CH_2.COOH$
n-Nonylpropiolsäure — Decanonylessigsäure

aus $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.C{\equiv}C.COOH + H_2O =$
2 Methyl-octen(2)in(6)säure(8)

$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.COOH$
2 Methyl-octen(2)on(6)säure(8).

Analog bildet sich aus Stearolsäure bei Verwendung von conz. Schwefelsäure durch Auflösen bei Zimmertemperatur und auf Eis gegossen unter Wasseranlagerung Ketostearinsäure (vgl. Baruch (29)) nach folgender Gleichung:

$$CH_3(CH_2)_7.C{\equiv}C.(CH_2)_7.COOH + H_2O = CH_3.(CH_2)_7.CO.CH_2.(CH_2)_7.COOH$$

Auch mit dem Dimethylester der Acetylendicarbonsäure, der stabiler ist als die freie Acetylendicarbonsäure, ist qualitativ eine Wasseranlagerung mit Hilfe von conz. Schwefelsäure von Buchner (30.) nachgewiesen worden. Er hat zu diesem Zweck den Ester in H_2SO_4 gelöst, erwärmt und auf Eis gegossen. Es bildet sich hierbei der Ester der Oxalessigsäure.

Versuche, die Desgrez (31.) und später Lossen (32.) unternommen haben, Wasser ohne Zusatz von H_2SO_4 oder KOH an die freie Acetylendicarbonsäure anzulagern, sind mißglückt. Es sollte nach der Gleichung:

$$HOOC.C{\equiv}C.COOH + H_2O = HOOC.CO.CH_2.COOH$$

Oxalessigsäure entstehen. Sie hatten die Acetylendicarbonsäure zu diesem Zweck mit Wasser im Bombenrohr auf höhere Temperaturen erhitzt. Dabei hatte sich jedoch die gesamte Säure zersetzt und es hatten sich lediglich Acetaldehyd und Paraldehyd gebildet. Die Versuche waren sämtlich mit Acetylendicarbonsäure ausgeführt, die im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure nicht ganz wasserfrei gemacht worden war.

Versuche der Wasser-Anlagerung an andere zweibasische Acetylensäuren sind in der Literatur nicht bekannt.

2.) Qualitativer Nachweis und Eigenschaften der Oxalessigsäure.

Die freie Oxalsäure existiert in zwei Formen, die beide die sogenannte Enolform darstellen, nämlich in der niedrigschmelzenden Cisform als Oxymaleinsäure mit dem Schmelzpunkt 152° C (vgl. Michael (33.)) und in der hochschmelzenden Transform als Oxyfumarsäure mit dem Schmelzpunkt 184° C (vgl. Wohl und Clausner (34.) und (35.)). In der Ketoform existiert sie nur in Form ihrer Salze.

Die Löslichkeit der freien Oxalessigsäure ist die gleiche wie bei der Acetylendicarbonsäure; sie ist z. B. in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; unlöslich dagegen in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Als ß-Ketosäure gibt die Okalessigsäure mit $FeCl_3$ sowie auch mit Nitroprussidnatrium charakteristische Farbreaktionen (vgl. Moureu u. Delange (28.) und L. J. Simon (36.)). $FeCl_3$ gibt in saurer wie in neutraler Lösung eine blutrote, Nitroprussidnatrium in ammoniakalischer Lösung eine dunkelblaue Farbe. Beide Farben halten sich nicht lange.

Die Oxalessigsäure zersetzt sich leicht wie alle ß-Ketosäuren unter Abspaltung von CO_2 (vgl. Moureu u. Delange) (28.)).

3.) Anlagerungsversuche ohne Zusätze.

Anfangs wurden mehrere Wasser-Anlagerungsversuche nach der Methode von Desgrez (31.) und von Lossen (32.) ausgeführt.

Es wurden 0,33 g Acetylendicarbonsäure und 3 ccm Wasser im Bombenrohr eine viertel Stunde lang auf 120—140° erhitzt. Die Lösung wurde ausgeäthert, gekocht und der Aether abgedampft. Es blieb nur ein brauner, schmieriger, klebriger Rand in der Perzellanschale zurück, der zu gering war für weitere Untersuchungen.

Ein zweiter Versuch, bei dem 2½ Stunden auf 100—110° erhitzt wurde, endete mit dem selben Ergebnis.

Auch Versuche, die Anlagerung durch Erhitzen von Acetylendicarbonsäure in wasserhaltigem Aether am Rückflußkühler zu bewirken, führten selbst nach 1-stündiger Dauer nicht zum Ziele.

Später wurde eine Methode gefunden, die Wasseranlagerung auch ohne Zusätze zu bewirken (s. S. 23).

4.) Anlagerungsversuche unter Verwendung von Schwefelsäure und Quecksilbersalzen.

Es wurden Versuche analog den Anlagerungsversuchen von Wasser an Acetylen unter Verwendung von Schwefelsäure und Quecksilbersalzen als Katalysatoren ausgeführt, die auch schon von Moureu und Delange versucht worden sind (28.). Sie haben mit Schwefelsäure und Quecksilbersalzen nur mäßige Resultate erzielt. Die Ausführung der Versuche erfolgte in der Weise, daß die freie Acetylendicarbonsäure oder ihr neutrales Kaliumsalz in Wasser gelöst wurde, dem mehr oder weniger Schwefelsäure und etwas Quecksilbersulfat zugesetzt wurde. Die Quecksilbermengen wechselten. Dann wurde die ganze Mischung einige Stunden sich selbst überlassen, manchmal wurde erwärmt. Es fiel dabei stets ein Niederschlag aus. In der überstehenden Lösung konnte keine Oxalessiggäure nachgewiesen werden.

Da es auch möglich ist, daß die Oxalessigsäure bei der Bildung und nachfolgenden Zerlegung des Niederschlages entstand, wurde auch der Niederschlag näher untersucht. (vgl. die Angaben von Biltz und Mumm (37.) und von K. A. Hofmann (38.) bezüglich der analogen Reaktion beim Acetylen.) Der Niederschlag aus dem Quecksilbersalz und der Acetylendicarbonsäure wurde mit Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoff umgesetzt. Auch auf diesem Wege war keine Oxalessigsäure zu erhalten.

5.) Anlagerungsversuche unter Verwendung von alkoholischer Kalilauge.

Hierauf wurden mit Acetylendicarbonsäure Anlagerungsversuche unter Verwendung von alkoholischer Kalilauge unternommen, analog der Wasseranlagerung an verschiedene Acetylenmonocarbonsäuren nach Moureu u. Delange, wie schon S. 15. beschrieben.

Die Versuche wurden mit einer methylalkoholischen Aufschlämmung des Salzgemisches von $K_2C_4O_4$ und KBr, wie dieses bei der Darstellung der Acetylendicarbonsäure aus Dibrombernsteinsäure (s. u. Darstellung) resultierte, unternommen, wobei man annehmen kann, daß das anwesende KBr die Wasse anlagerung nicht stört.

Es wurde ca. 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die Versuche nach dem Erhitzen, mit Schwefelsäure die organische Säure in Freiheit zu setzen und dabei Oxalessigsäure zu gewinnen, ergaben nur ein gelbliches Oel, das die Farbreaktionen der Oxalessigsäure nicht zeigte.

6.) Anlagerung unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure.

In den nächsten Versuchen wurde die Anlagerung durch konzentrierte Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen versucht. Diese Methode besteht darin, daß eine Lösung eines Acetylenderivates in Schwefelsäure einige Zeit erwärmt und nach dem Abkühlen auf Eis gegossen wird (vgl. Moureu u. Delange (27.) und auch Buchner l. c. (30.)).

Die Lösung der Acetylendicarbonsäure in konzentrierter Schwefelsäure (96%) wurde stets im Verhältnis von 1 g wasserfreier Acetylendicarbonsäure auf 10 ccm Schwefelsäure bei Zimmertemperatur hergestellt. (Bezüglich der Löslichkeit vgl. S. 8). Dabei färbt sich die Schwefelsäure stets gelbbraun. Diese Lösung wurde dann auf dem Wasserbad in einem Gefäß erwärmt, das mit konzentrierter Schwefelsäure und Calciumchlorid gegen den Eintritt von Luftfeuchtigkeit abgeschlossen war.

Das Reaktionsprodukt wurde aus einer Bürette tropfenweise auf Eis gegeben, wobei das Aufnahmegefäß in einer Kältemischung stand. Nach dem Ausäthern wurde die Bildung von Oxalessigsäure mit $FeCl_3$ und mit Nitroprussidnatrium nachgewiesen. Einzelne Versuche sind im Kapitel über Versuche zur Feststellung des Reaktionsmechanismus näher beschrieben. (vgl. S. 21).

Einfluß von Temperatur und Erwärmungsdauer.

Ohne vorherige Erwärmung der schwefelsauren Lösungen wurde auch nach geraumer Zeit keine Umwandlung der Acetylendicarbonsäure in Oxalessigsäure beobachtet (vgl. hierzu auch die Angaben von Buchner bezüglich des Dimethylesters der Acetylendicarbonsäure (l. c.)

Die Lösungen wurden wegen ihrer Zersetzlichkeit nur bis auf 50°C erwärmt. Als Optimum für die Erwärmungsdauer ergab sich etwa 1 Stunde.

Versuche, die Mengen der gebildeten Oxalessigsäure durch Abtrennen dieser von der Acetylendicarbonsäure und so die Ausbeuten zu bestimmen, scheiterten an der annähernd gleichen Löslichkeit beider Säuren und ihrer Salze (vgl. S. 16). Ebensowenig konnten die Ausbeuten durch Verbrennungen der Endprodukte bestimmt werden. Darum wurde später (S. 23 ff.) versucht, den Grad der Umsetzung der Acetylendicarbonsäure zu Oxalessigsäure auf andere Weise zu ermitteln z. B. durch refraktometrische Messungen und durch Leitfähigkeitsmessungen.

7.) Der Reaktionsmechanismus der Wasser-Anlagerung.

Der Arbeitsgang bei der Wasseranlagerung an Acetylendicarbonsäure mit conz. Schwefelsäure zerfällt in drei Operationen: erstens das Lösen der Acetylendicarbonsäure in Schwefelsäure, zweitens das Erwärmen und drittens das Eingießen dieser Lösung in Eiswasser. Im Folgenden sollte nun untersucht werden, welche Rolle jeder der drei Teilvorgänge bei der Bildung der Oxalessigsäure spielt.

a.) Versuche eine Verbindung zwischen Acetylendicarbonsäure und Schwefelsäure zu isolieren.

Schon die Tatsache, daß sich die Acetylendicarbonsäure bei Zimmertemperatur so außerordentlich langsam in der Schwefelsäure löst (vgl. S. 8.), ließ vermuten, daß es sich hierbei nicht um einen gewöhnlichen Lösungsvorgang wie in Wasser, Alkohol oder Aether handelt. Es war von Interesse festzustellen, ob sich zwischen der Acetylendicarbonsäure und der Schwefelsäure eine Verbindung bildet. Es wurde daher mit konzentrierteren Lösungen gearbeitet, um eventuell eine solche Verbindung zur Ausscheidung zu bringen.

In einem Versuch z. B., in dem 3 g Acetylendicarbonsäure in 20 ccm conz. Schwefelsäure und in einem anderen, in dem 7,5 g in 31 ccm unter Erwärmung auf 50° C gelöst waren, wurde beim Abkühlen der Lösung eine geringe Menge einer weißen kristallinen Masse erhalten.

Der Niederschlag zeigte nach dem Auflösen in Wasser die Oxalessigsäure-Reaktion nicht. Er war leider zu gering für weitere Untersuchungen.

Eine Probe der Lösung dagegen ergab nach dem Eingießen in Wasser die Oxalessigsäure-Reaktion und zwar sofort, wie sich durch Zusetzen von ein paar Tropfen $FeCl_3$-Lösung zum Wasser zeigen ließ.

Ferner fiel aus einer Lösung von 7,5 g Acetylendicarbonsäure in 31 ccm conz. Schwefelsäure, die nach dem Erwärmen und Wiederabkühlen tropfenweise unter ständiger starker Kühlung auf nur 12 g Eis gegeben wurde, ein fleischbarbener Niederschlag aus, der in Schwefelsäure leicht löslich war und der die Eisenchlorid-Reaktion sehr intensiv zeigte. Die Menge war zu gering für weitere Untersuchungen, wahrscheinlich handelt es sich aber um unreine Oxalessigsäure, da die reine Oxalessigsäure weiß ist.

Die Frage, ob eine Verbindung zwischen Acetylendicarbonsäure und Schwefelsäure entsteht, z. B. unter Aufhebung der Acetylenbindung, konnte auf diese Weise nicht gelöst werden. Daher wurde versucht, diese Frage durch refraktometrische Messungen zu klären.

b.) Prüfung der Additivität der spez. Refraktionen der Einzelkomponenten in der schwefelsauren Acetylendicarbonsäure-Lösung nach der Mischungsregel.

Hierbei wurde davon ausgegangen, daß die spezifische Refraktion einer Lösung unter gewissen Voraussetzungen eine rein additive Größe der Einzelkomponenten ist, diese Additivität aber nicht mehr erfüllt wird, wenn z. B. eine dreifache Bindung in eine doppelte oder einfache verwandelt wird.

Wie schon auf Seite 12. gesagt, zeigen die aus ihren Lösungen gefundenen Werte für die Molekularrefraktion der Acetylendicarbonsäure die sich aus der spezifischen Refraktion ergeben. Abweichungen von dem theoretisch berechneten, und zwar sind sie höher.

Der aus der schwefelsauren Lösung vor dem Erwärmen gefundene Wert stimmt mit dem aus wässriger Lösung gefundenen überein. Daher ist mit einiger Vorsicht anzunehmen, daß die Acetylendicarbonsäure vor dem Erwärmen in der conz. Schwefelsäure in derselben Weise gelöst ist wie im Wasser, wofür auch die Tatsache spricht, daß ohne Erwärmen keine Oxalessigsäure erhalten wird. (vgl. S. 20).

Wenngleich diesen aus Lösungen gewonnenen Werten für die Molekularrefraktion keine absolute Bedeutung zukommt,

weil z. B. Dissoziation, Hydratation etc. die Werte beeinflussen, und man mit Schlußfolgerungen daraus vorsichtig sein muß (vgl. Roth und Eisenlohr (24)), so lassen sie doch relative Vergleiche zu.

Versuche zielten nun darauf ab, aus Veränderungen der spezifischen und damit auch der Molekularrefraktion der Acetylendicarbonsäure in conz. Schwefelsäure nach dem Erwärmen Rückschlüsse auf eine eventuelle chemische Reaktion der Acetylendicarbonsäure mit der Schwefelsäure zu ziehen, etwa durch Bildung einer Sulfosäure unter Aufhebung der Acetylenbindung. (vgl. Berthelot (39.), Zeisel (40.) und Muthmann (41.)).

Es war aber, wie schon auf S. 12 gesagt, unmöglich, die zur Berechnung der spezifischen und Molekularrefraktion notwendige Dichte der Acetylendicarbonsäure-Lösung nach dem Erwärmen noch zu bestimmen. Ein Fehler in der Angabe der Dichte von beispielsweise 1% würde einen Fehler von 14% in der Molekularrefraktion bedingen.

Eine Umwandlung der dreifachen (Acetylen-Bindung) in eine Doppel- oder einfache Bindung würde einer Abnahme der Molekularrefraktion entsprechen. Statt dessen wurde aber eine Zunahme festgestellt (bei Verwendung des ursprünglichen Wertes der Dichte). Die Frage der Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Acetylendicarbonsäure und Schwefelsäure intermediär konnte also auch refraktometrisch nicht entschieden werden.

8.) Elektrochemische Untersuchungen.

a.) Anlagerung von Wasser an Acetylendicarbonsäure ohne Zusätze.

Neue Anlagerungsversuche in Wasser ohne Zusätze (vgl. S. 17) wurden unternommen, indem möglichst konzentrierte Lösungen von Acetylendicarbonsäure in Wasser kurze Zeit auf 50° C erwärmt wurden.

Eine Lösung von 1,6 g Acetylendicarbonsäure in 3 ccm Wasser zeigte die Farbreaktionen der Oxalessigsäure mit Eisenchlorid und mit Nitroprussidnatrium nach 15 Minuten Erwärmen schon sehr deutlich und nach 1-stündigem sehr stark. Es entstanden sogar aus einer 10%igen wässrigen Lösung auch ohne Erwärmen Oxalessigsäure, wenn man sie länger

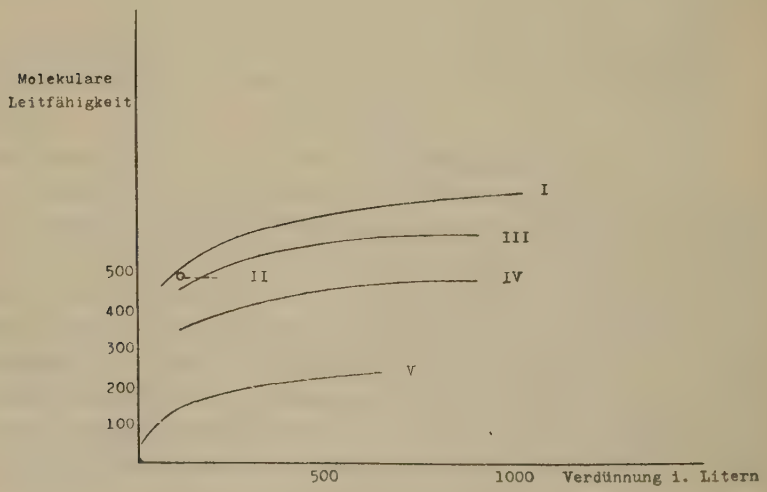
z. B. über Nacht stehen ließ. Danach scheint es, daß die Wasseranlagerung mit Hilfe von Schwefelsäure keine spezifische Wirkung dieser ist, sondern daß sie nur als Säure wirkt. Sie kann daher bei genügender Konzentration auch durch die starke Acetylendicarbonsäure selbst ersetzt werden.

b.) Leitfähigkeitsmessungen.

Nachdem diese Versuche ohne Zusätze gelungen waren und jetzt keine fremden Ionen in der Lösung vorhanden waren, konnte man auch elektrische Leitfähigkeitsmessungen vornehmen, um eventuell dadurch näheren Aufschluß über die Reaktion, insbesondere den Umsetzungsgrad zu erlangen.

Die Messungen wurden in dem Leitfähigkeitsgefäß von Ostwald bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Die Leitfähigkeit der Lösung konnte, da es sich um eine konzentrierte Lösung eines starken Elektrolyten handelt, nicht direkt gemessen werden, sondern mußte zu dem Zweck vorher verdünnt werden. Es wurde die Verdünnung 1:100 gewählt. Die Ergebnisse einiger Messungen sind auf S. 25 graphisch dargestellt.

Auf der Abszisse sind die molekularen Verdünnungen und auf der Ordinate die molekularen Leitfähigkeiten abgetragen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Kurven für Acetylendicarbonsäure und Oxalessigsäure eingetragen, die aus der Literatur bekannt sind. (vgl. Ostwald (42.) und Wohl und Claußner (34.)).



I. Leitfähigkeit der Acetylendicarbonsäure bei 25° (Ostwald).
II. Leitfähigkeit einer von Anfang an verdünnten Lsg. bei 25°.
III. Leitfähigkeit einer vorher conzentr. Lsg. ohne Erwärmen, 25°.
IV. Leitfähigkeit einer vorher conzentr. Lsg. auf 50° erwärmt,
V. Leitfähigkeit der Oxyfumarsäure u. Oxymaleinsäure bei 17° (Wohl u. Claußner).

Der Anfangswert einer verdünnten Acetylendicarbonsäure, die vorher nicht konzentriert und nicht erwärmt war, stimmt mit dem von Ostwald bestimmten gut überein. Dagegen verläuft die Kurve einer aus einer konzentrierten Lösung erhaltenen verdünnten Lösung auch ohne vorhergehendes Erwärmen bedeutend tiefer. Die Leitfähigkeitswerte der Lösung nach dem Erwärmen liegen noch tiefer und gerade mitten zwischen denen der Acetylendicarbonsäure und der Oxalessigsäure. Daraus läßt sich mit einiger Vorsicht schließen, daß sich die Acetylendicarbonsäure etwa zur Hälfte in Oxalessigsäure umgesetzt hat. Allerdings muß man hierbei auch schon eine beginnende, schwache Zersetzung berücksichtigen, weshalb eine längere Erwärmung nicht durchführbar war.

Zusammenfassung.

1.) Es wurden folgende physikalische Eigenschaften der Acetylendicarbonsäure bestimmt:

Das spezifische Gewicht, die Molekularrefraktion in Wasser, Aether und konzentrierter Schwefelsäure; und qualitativ die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln.

2.) Es wurden die Reaktionen mit verschiedenen Kationen untersucht.

3.) Versuche, die Acetylendicarbonsäure durch Anlagerung von Wasser in Oxalessigsäure überzuführen, ergaben:

a.) Die Wasseranlagerung durch Erhitzen im Bombenrohr gelang nicht. Ebensowenig mit Quecksilbersalzen als Katalysator oder mit alkoholischer Kalilauge.

b.) Die Anlagerung gelang durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und Aufgießen auf Eis. Es wurden die günstigsten Bedingungen hierfür festgestellt.

c.) Die Wasseranlagerung erfolgt auch ohne H_2SO_4, wenn die wässrige Lösung der Acetylendicarbonsäure konzentriert ist. Danach ist anzunehmen, daß die Rolle der Schwefelsäure bei der Wasseranlagerung hier durch die gleich starke Acetylendicarbonsäure selbst übernommen wird, indem die H-Ionen bei der Wasseranlagerung wirksam sind.

d.) Elektrische Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß die Acetylendicarbonsäure sich zu ca. 50% zu Oxalessigsäure umgesetzt hat.

Verzeichnis der Literatur-Angaben.

1.	Kekulé Bourgoin	A. **117**, 123 (1861); A. Suppl. **1**, 352 (1861). Bl. **18**, 148 (1873).
2.	von Antropoff und W. Sommer	Diplomarbeit, ausgeführt i. Chem. Inst. der T. H. zu Karlsruhe i. B. 1922—23.
3.	Michael	B. **28**, 1631.
4.	Baeyer van der Zanden	B. **18**, 676 u. 2269 (1885). Rec. Trav. d. Pays-Bas **47**, 777.
5.	Ruggli	H. ch. A. **3**, 559 (1920).
6.	Bandrowski	B. **10**, 838 (1877) ff.
7.	Lossen	A. **272**, 131; 133 (1893).
8.	Schröter	Dissertation Münster 1925. S. 11.
9.	Treibisch	Dissertation Königsberg 1901
10.	Moureu u. Delange	C. r. **136**, 754.
11.	Lovèn	B. **22**, 3055.
12.	Lossen, Treibisch	A. **348**, 323 ff.
13.	Michael	J. pr. [2] **46**, 214.
14.	Bandrowski	B. **10**, 839.
15.	Bandrowski	B. **15**, 2694.
16.	Hidditsch u. Dunsten	Z. El. Ch. **17**, 931.
17.	Moureu, Bongrand	A. ch. [9] **14**, 9.
18.	Jozitsch	Bl. [3] **30**, 210.
19.	Bandrowski	B. **12**, 2215 (1879).
20.	J. Thiele u. W. Peter	B. **38**, 2843.
21.	Roth u. Eisenlohr	Refr. Hilfsbuch S. 128, 1911, Verlag Veith, Leipzig.
22.	„ „	„ „ S. 81.
23.	v. Auwers	A. **432**, 37. ff.
24.	Roth u. Eisenlohr	Refr. Hilfsbuch S. 99 ff.
25.	v. Auwers	B. **65**, S. 146 (1932).
26.	Baeyer	B. **18**, 2273.
27.	Moureu u. Delange	C. r. **131**, 711.
28.	„ „	C. r. **136**, 753 u. 552.
29.	Baruch	B. **27**, 174.
30.	Buchner	B. **22**, 2929.
31.	Desgrez	A. ch. [7] **3**, 219.
32.	Lossen	A. **348**, 312 Anm.
33.	Michael	B. **39**, 205.
34.	Wohl u. Claussner	B. **40**, 2309.
35.	Wohl	B. **40**, 2282 ff.
36.	L. J. Simon	C. r. **137**, 857.
37.	Biltz u. Mumm	B. **37**, 4417.
38.	K. A. Hofmann	B. **37**, 4460.
39.	Berthelot	C. r. **50**, 805.
40.	Zeisel	A. **191**, 372.
41.	Muthmann	B. **31**, 1882.
42.	Ostwald	Ph. Ch. **3**, 381.

Lebenslauf.

Ich, Heinz v. Schütz, bin am 30. November 1902 als Sohn des Oberingenieurs Theodor v. Schütz und seiner Ehefrau Katharina v. Schütz, geb. Wiethölter in Berlin geboren. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession. Nach $8\frac{1}{2}$ jährigem Besuch des humanistischen Kaiser-Wilhelm-Gymnasiums zu Hannover erlangte ich dort Ostern 1922 das Zeugnis der Reife. Dann besuchte ich 3 Semester bis Michaelis 1923 die Technische Hochschule zu Hannover. Darauf bezog ich zum Winter-Semester 1923 die Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, woselbst ich im Winter-Semester 1926 mein erstes und im Sommer-Semester 1928 mein zweites Verbandsexamen bei Herrn Professor Dr. Dr. h. c. P. Pfeiffer ablegte. Mit der vorliegenden Arbeit begann ich im Winter-Semester 1928 bei Herrn Professor Dr. v. Antropoff, die ich im Winter-Semester 1930/31 beendete.